

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.01.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 2 7 8 7 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 7 8 7 2]

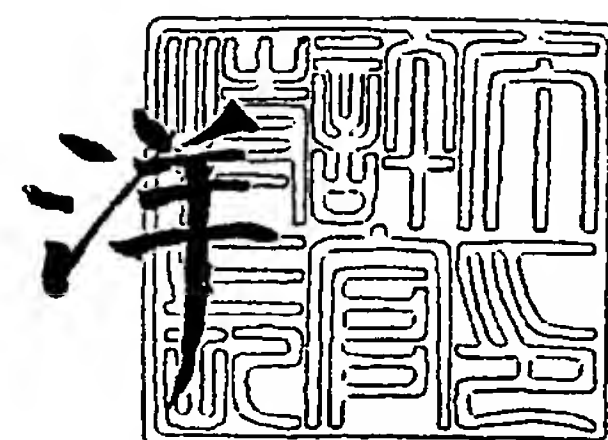
出 願 人
Applicant(s): 日立金属株式会社



2 0 0 5 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 JK03108
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01F 1/34
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県熊谷市三ヶ尻 5 2 0 0 番地 日立金属株式会社先端エレクトロニクス研究所内
 【氏名】 高橋 昌弘
【発明者】
 【住所又は居所】 鳥取県鳥取市南栄町 7 0 番地 2 号 日立金属株式会社鳥取工場内
 【氏名】 高野 秀一
【特許出願人】
 【識別番号】 000005083
 【氏名又は名称】 日立金属株式会社
 【代表者】 本多 義弘
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010375
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

主組成が $63 \text{ mol} \% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80 \text{ mol} \%$ 、 $3 \text{ mol} \% \leq \text{ZnO} \leq 15 \text{ mol} \%$ 、残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量 X ($\text{mol} \%$) から数 1 で決まる R_{ca1} に対して、焼結体中の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 R (%) が $R_{ca1} - 2.0 \leq R \leq R_{ca1} + 0.3$ であるとともに、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体。

【数 1】

$$R_{ca1} = \frac{200 \cdot (X - 50)}{3 \cdot X}$$

【請求項 2】

主組成が $68 \text{ mol} \% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 75 \text{ mol} \%$ 、 $3 \text{ mol} \% \leq \text{ZnO} \leq 12 \text{ mol} \%$ 、残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量 X ($\text{mol} \%$) から数 1 で決まる R_{ca1} に対して、焼結体中の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 R (%) が $R_{ca1} - 2.0 \leq R \leq R_{ca1} + 0.3$ であるとともに、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体。

【数 1】

$$R_{ca1} = \frac{200 \cdot (X - 50)}{3 \cdot X}$$

【請求項 3】

副成分として Ca を CaCO_3 換算で $0.02 \text{ wt} \% \leq \text{CaCO}_3 \leq 0.3 \text{ wt} \%$ 、 Si を SiO_2 換算で $0.003 \text{ wt} \% \leq \text{SiO}_2 \leq 0.015 \text{ wt} \%$ 含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のフェライト焼結体。

【請求項 4】

体積抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のフェライト焼結体。

【請求項 5】

コアロスが極小となる温度が $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のフェライト焼結体。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のフェライト焼結体を磁心とし、該磁心に巻線を巻設したことを特徴とする電子部品。

【請求項 7】

フェライト粉末にバインダを添加後、成形し、焼結する請求項 1 ～ 5 記載のフェライト焼結体の製造方法であって、成形に供するフェライト粉末のスピネル化率 S が $10 \sim 60 \%$ であり、かつバインダ添加量 V ($\text{wt} \%$) が $1.3 - 0.02 \times S \leq V \leq 2.3 - 0.0$

2 × S の範囲であって、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度が 0 . 1 v o 1 % 以下であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法。

【請求項 8】

成形に供するフェライト粉末のスピネル化率が 1 0 % 以上 4 0 % 未満であることを特徴とする請求項 7 に記載のフェライト焼結体の製造方法。

【請求項 9】

成形に供するフェライト粉末の比表面積が $3 0 0 0 \sim 7 0 0 0 \text{ m}^2 / \text{kg}$ であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のフェライト焼結体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】フェライト焼結体及びその製造方法並びにこれを用いた電子部品

【技術分野】

【0001】

本発明は、100℃程度の高温で高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライト焼結体およびこれを用いた電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、各種電子機器においてLSIの高集積化、多機能化および高速化が進んでおり、それに電力を供給する電源系にも高パワーが要求されてきている。例えば、ノート型パソコンを例に挙げると、CPUの高速化、記憶装置の大容量化・高速化などにもなる多機能・高品位の流れとして、使用されるDC-DCコンバータにも大電流化への対応が要求される。また、部品の集積度が上がってくると電子部品からの発熱により回路周辺の温度が上昇し、使用される電子部品の使用環境温度は100℃近くに達する。したがって高性能なCPUを用いたノート型パソコンに使用されるDC-DCコンバータには、実際に使用される環境温度において、大電流化に対応したものであることが必要とされる。

【0003】

また、EV（電気自動車）、HEV（ハイブリッド電気自動車）等を使用される車載用のDC-DCコンバータ等においても、その使用環境温度が広く、100℃以上でも所定の性能を維持する必要がある、かかる場合でも高温対応・大電流化対応が要求される。

【0004】

これら高温対応・大電流化対応の要請は、DC-DCコンバータを構成するチョークコイル、更には当該チョークコイルの構成部品である磁性コアにも及ぶ。すなわちチョークコイルには、高温下においても、高い電流値までインダクタンス値が低下しないことが求められ、また磁性コアには、数百kHzの周波数で使用可能であり、高温下においても、高い電流値まで磁気飽和しにくい高い飽和磁束密度を有するものが要求される。

【0005】

これらチョークコイル等を使用される磁性コアにはケイ素鋼やアモルファス等の金属系磁性材料とフェライトがある。金属系磁性材料はフェライトに比べて飽和磁束密度が高く、大きな電流を流しても磁気飽和しにくいという長所がある。反面、一般的に値段が高く、また低抵抗であるため高周波になると使用できないという問題がある。これに対して、フェライトは、金属系磁性材料と比較して高い抵抗値を有し、高周波でも使用可能であるとともに、価格が安いというメリットがある。かかるフェライトのうち、一般的にMn-Zn系フェライトはNi-Zn系フェライトに比べて飽和磁束密度が高いことから、大電流対応のコア材として適している。

【0006】

従来、DC-DCコンバータ用チョークコイルに用いられるものも含め、Mn-Zn系フェライトでは50～55mol%程度のFe₂O₃を含有するのが一般的であるが、かかるFe₂O₃含有量を増加させることで最大磁束密度が向上することが知られている。しかし、60mol%を超える多量のFe₂O₃を含有する組成においては、単結晶では高い最大磁束密度を有するMn-Zn系フェライトが得られても、粉末冶金的な方法により最大磁束密度の高いMn-Zn系フェライト焼結体を得ることは、以下に述べる理由により困難であった。すなわち、Mn-Zn系フェライトを製造する場合、焼結工程でFe₂O₃が還元されてFeO・Fe₂O₃となる。かかるスピネル化反応に伴いFe₂O₃の酸素が放出される必要があるが、Fe₂O₃が大幅に過剰な組成では、酸素の放出が不十分となり、Fe₂O₃が異相（ヘマタイト相）として残存しやすく、高磁気特性（高磁束密度）を得ることができない。また、スピネル化反応および焼結の進行が妨げられる結果、密度の高い焼結体を得ることができず、必然的に高い最大磁束密度は得られない。

【0007】

これらに対し最大磁束密度を高める試みとして、特許文献1では、主成分としてモル比で

62～68%の Fe_2O_3 、16～28%の MnO 及び10～16%の ZnO から成り、副成分として CaO 、 SiO_2 、 ZrO_2 及び CoO の少なくとも1種を含むフェライト材を焼成し Mn-Zn 系フェライト得る製造方法において、フェライト材に有機バインダを還元剤として添加し、不活性ガス中で焼成し、ウスタイト相やヘマタイト相などの異相が生じることの無い高飽和磁束密度を有する Mn-Zn 系フェライトの製造方法が開示されている。また、一般的にフェライトの磁気特性は温度に対して影響を受けやすく、 Mn-Zn 系フェライトは室温では高い最大磁束密度を有するものの、温度の上昇とともに最大磁束密度は減少し、100℃程度的高温では室温に比べて、最大磁束密度は通常20～25%程度低下する。このような最大磁束密度の低下は、チョークコイルとしたときに直流重畳特性の劣化につながる。そこで、特に100℃の高温において、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体として、酸化鉄の含有量が60～85mol%、酸化亜鉛の含有量が0～20mol%、および残部が酸化マンガンから成り、100℃で450mT以上の高い最大磁束密度が得られ、温度に対する最大磁束密度の変化率が小さいフェライト焼結体が開示されている（特許文献2）。

【0008】

【特許文献1】特開平6-333726号公報

【特許文献2】特開平11-329822号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献2に記載の発明により100℃の高温で高い最大磁束密度を有する Mn-Zn フェライトが提供されるが、本来高い最大磁束密度が期待される Fe_2O_3 含有量が60mol%を超える Fe 過剰組成では、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 未満であり、理論密度（ $5.1 \sim 5.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）と比べて十分な水準にはない。そのため適用する組成から期待される高い最大磁束密度を十分に引き出しているとはいいがたい。さらに、上記 Fe 過剰組成では、製造条件の変動により、ヘマタイト相等の異相が生成する場合があります、安定的に高い最大磁束密度を有する Mn-Zn 系フェライトを得ることが困難であるという問題があった。また、特許文献1では、上述のヘマタイト相等の異相の生成を抑え、高い最大磁束密度を得られる製造方法が開示されているが、100℃での最大磁束密度をはじめ、本発明で問題としている高温環境下での使用を前提とした記載がない。ここで100℃程度的高温での最大磁束密度を向上するためには、温度上昇に伴う最大磁束密度の低下を補うため常温での最大磁束密度の絶対値を高める、または温度上昇に伴う最大磁束密度の低下率を低減することが必要とされる。これに対して特許文献1で適用されている組成では、常温での最大磁束密度に対する100℃での最大磁束密度の変化率が大きく、また常温での最大磁束密度もそれを補うだけの水準にあるとは言えず、結果的に100℃の高温で高い最大磁束密度を得ることが困難であるという問題があった。したがって、これらの発明をもってしても、なお強まる高温対応・大電流化対応の要請に十分応えているとはいいがたく、更に最大磁束密度の高い材料および大電流対応のチョークコイルが望まれていた。

【0010】

また、大幅に Fe 過剰な組成のフェライト焼結体を製造する場合、 Fe_2O_3 含有量が50～55mol%である一般的な Mn-Zn 系フェライトに比べて、スピネル化反応をいっそう促進・制御する必要があること、ヘマタイト相等の異相が生成しやすいことから、かかる異相の抑制等を図り、高い最大磁束密度を再現性よく実現することが困難であった。また、還元剤として有機バインダを添加する場合であっても、有機バインダの添加量が成形性の観点から制約を受ける他、適用する組成等によってその効果が異なることから、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を再現性よく製造することが困難であるという問題があった。したがって製造コスト・量産性の観点から、従来からの粉末冶金的な製造方法において、上述の大幅に Fe 過剰な組成を適用した高最大磁束密度材を安定に製造できる方法が望まれていた。

【0011】

本発明は、かかる問題を解決し、従来のMn-Zn系フェライト焼結体に比べて最大磁束密度を大幅に改善し、特に100℃の高温において高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体およびこれを用いた電子部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の第1の発明は、主組成が $63\text{mol}\% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 15\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンからなり、前記 Fe_2O_3 の含有量X (mol%) から数1で決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全Fe量中の Fe^{2+} の割合R (%) が $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ であるとともに、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体であり、かかる発明によって100℃の高温において高い最大磁束密度を得ることができる。

【0013】

【数1】

$$R_{cal} = \frac{200 \cdot (X - 50)}{3 \cdot X}$$

【0014】

また第2の発明は、主組成が $68\text{mol}\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 75\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 12\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量X (mol%) から上記数1で決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全Fe量中の Fe^{2+} の割合R (%) が $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ であるとともに、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体であり、かかる発明によって100℃の高温において極めて高い最大磁束密度を得ることができる。

【0015】

さらに第3の発明は、上記第1または第2の発明のフェライト焼結体であって、副成分としてCaを CaCO_3 換算で $0.02\text{wt}\% \leq \text{CaCO}_3 \leq 0.3\text{wt}\%$ 、Siを SiO_2 換算で $0.003\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 0.015\text{wt}\%$ 含有することを特徴とするフェライト焼結体であり、かかる発明によって、高最大磁束密度および高体積抵抗率を実現することができる。

【0016】

さらに第4の発明は、上記第1～第3の発明であって、体積抵抗率が $0.1 \Omega \cdot \text{m}$ 以上であることを特徴とするフェライト焼結体であり、かかる発明によって、一般的なMn-Zn系フェライトと同等の絶縁性を確保するとともに、コアロスを低減しつつ、高最大磁束密度化を図ることができる。

【0017】

さらに第5の発明は、上記第1～第4の発明であって、コアロスが極小となる温度が80℃～120℃であることを特徴とするフェライト焼結体であり、かかる発明によって、高い最大磁束密度を有し、かつ100℃近傍の高温での使用に適したフェライトコアを提供することができる。

【0018】

さらに第6の発明は、上記第1～第5の発明のいずれかのフェライト焼結体を磁心とし、該磁心に巻線を巻設したことを特徴とする電子部品である。

【0019】

さらに第7の発明は、フェライト粉末にバインダを添加後、成形し、焼結する上記第1～

第5のフェライト焼結体の製造方法であって、成形に供するフェライト粉末のスピンル化率 S が $10 \sim 60\%$ であり、かつバインダ添加量 V (wt%) が $1.3 - 0.02 \times S \leq V \leq 2.3 - 0.02 \times S$ の範囲であって、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度が $0.1 \text{ vol}\%$ 以下であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法であり、かかる発明によって、大幅に Fe 過剰な組成において Fe^{2+} の量を適正に制御し、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を提供することができる。

【0020】

さらに第8の発明は、上記第7の発明であって、成形に供するフェライト粉末のスピンル化率が 10% 以上 40% 未満であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法であり、かかる発明によって、高い成形性の観点から多量にバインダを添加した場合であっても、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができ、高磁気特性と量産性を両立することが可能となる。

【0021】

さらに第9の発明は、上記第7又は第8の発明であって、成形に供するフェライト粉末の比表面積が $3000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ であることを特徴とするフェライト焼結体の製造方法であり、かかる発明によって、焼結体密度を向上し、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を提供することができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、最大磁束密度を大幅に改善し、特に 100°C の高温において、従来に無い高い水準の最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。また、かかるフェライト焼結体を用いることにより、 100°C 程度の高温環境において大電流に対応したチョークコイル等の電子部品の提供が可能となる。また、本発明によれば、従来、製造条件の変化によって異相の生成を招くなど再現性よく製造することが困難であった大幅に Fe 過剰な組成域において、高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を安定に製造することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明を実施例とともに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。本発明に係るフェライト焼結体は、例えば通常の $\text{Mn}-\text{Zn}$ 系フェライトの製造に適用される粉末冶金的方法によって製造することができる。すなわち主原料である Fe_2O_3 、 MnO （本発明では Mn_3O_4 を使用した）、 ZnO を所定の割合で秤量し、ボールミル等で混合した後仮焼し、さらにボールミル等で粉砕する。粉砕した原料粉にバインダ等を添加した後スプレードライヤー等で造粒し、成形に供する。得られた成形体を焼結してフェライト焼結体を得る。

【0024】

次に、本発明においてフェライト焼結体および製造方法を限定した理由について説明する。本発明に係るフェライト焼結体の主成分組成は、 $63 \text{ mol}\% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80 \text{ mol}\%$ 、 $3 \text{ mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 15 \text{ mol}\%$ 、残部酸化マンガンの範囲に限定することにより、測定磁界 1000 A/m で測定した 100°C における最大磁束密度が 520 mT 以上の、従来に比べて非常に高い水準の最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。

Fe_2O_3 の含有量が $63 \text{ mol}\%$ 未満となると、室温(20°C)では高い最大磁束密度が得られるものの、温度の上昇に伴う最大磁束密度の低下が顕著になり、 100°C において 520 mT 以上の高い最大磁束密度が得られない。一方、 $80 \text{ mol}\%$ を超えると異相であるヘマタイト相が残存しやすいとともに、透磁率等の軟磁気特性の劣化および最大磁束密度の低下を招き、やはり 100°C において 520 mT 以上の高い最大磁束密度が得られない。

また、 ZnO の含有量が $3 \text{ mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 15 \text{ mol}\%$ の範囲を外れると最大磁束密度が低下し、 520 mT 以上の最大磁束密度を得ることができない。

これら主成分組成は、より好ましくは、 $68\text{mol}\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 75\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 12\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンとすることにより、測定磁界 1000A/m で測定した 100°C における最大磁束密度が 540mT 以上の、従来に比べて極めて高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。また、本発明に係るフェライト焼結体は、 100°C を超える高温においても従来の Mn-Zn 系フェライトに比べて高い最大磁束密度を有する。特に、 $68\text{mol}\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 75\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 12\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンの組成を有する本発明のフェライト焼結体は、 150°C においても 490mT 以上の最大磁束密度を有するため、例えば耐熱性要求の強い自動車等の用途にも適用が可能である。

【0025】

さらに、 $68\text{mol}\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 15\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンとすることにより、キュリー温度を 410°C 以上とすることができる。キュリー温度が高温側に移行すればするほど最大磁束密度の温度変化は小さくなる傾向を示す。キュリー温度を 410°C 以上とすることにより、 20°C での最大磁束密度に対する 100°C での最大磁束密度の変化率を 10% 以下とすることが可能となる。 Fe の含有量が $50 \sim 55\text{mol}\%$ である従来の Mn-Zn 系フェライトにおいては、かかる変化率が $20 \sim 25\%$ 程度と大きいため、電子部品の発熱による回路周辺の温度上昇により、最大磁束密度が低下する問題があったが、最大磁束密度の温度変化が小さい上記フェライト焼結体を用いることによって、かかる問題を解決し、これを組み込んだ電子機器の設計を容易ならしめることができる。

【0026】

また、本発明において、副成分として Ca を CaCO_3 換算で $0.02\text{wt}\% \leq \text{CaCO}_3 \leq 0.3\text{wt}\%$ 、 Si を SiO_2 換算で $0.003\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 0.015\text{wt}\%$ 含有させることによって高い体積抵抗率を併せ持ったフェライト焼結体を提供することができる。 Ca をかかる範囲に限定したのは、 CaCO_3 換算で $0.02\text{wt}\%$ 未満であると体積抵抗率向上の効果が得られず、 $0.3\text{wt}\%$ を超えると焼結性が低下し、焼結体密度・最大磁束密度が低下するからである。

また、 Si を上記範囲に限定したのは、 SiO_2 が $0.003\text{wt}\%$ 未満であると体積抵抗率向上の効果が得られず、 $0.015\text{wt}\%$ を超えると焼結体組織中に粗大粒が発生し、磁気特性・体積抵抗率が低下するからである。これら副成分を $0.02\text{wt}\% \leq \text{CaCO}_3 \leq 0.3\text{wt}\%$ 、 $0.003\text{wt}\% \leq \text{SiO}_2 \leq 0.015\text{wt}\%$ の範囲とすることで、 Fe が大幅に過剰で、 Fe^{2+} が非常に多い組成でありながら、通常の Mn-Zn 系フェライトと同等の $0.1\Omega \cdot \text{m}$ 以上の体積抵抗率を有する、高最大磁束密度・高電気抵抗のフェライト焼結体を提供することができる。

【0027】

また、一般的に Fe^{2+} が多くなると体積抵抗率が低下するが、副成分として Ca 、 Si を所定量添加することで体積抵抗率を $0.1\Omega \cdot \text{m}$ 以上とすることが出来、非常に Fe^{2+} が多い組成でありながら一般的な Mn-Zn 系フェライトと同等の絶縁性を確保し、これを用いる電子部品の設計が複雑化することを回避できる。また、体積抵抗率を $0.1\Omega \cdot \text{m}$ 以上とすることで、コアロスのうち特に渦電流損失を低減することができる。

【0028】

なお、最大磁束密度の向上、コアロスの低減等の目的から、主成分の Mn をさらに Co 、 Ni 、 Cu 、 Ti 、 Sn 、 Li で $7\text{mol}\%$ 以下置換してもよい。また、添加物として Nb 、 Zr 、 V 、 Ta 、 Bi 、 W 、 Mo 、 Al および希土類金属 (Y を含む) の酸化物その他の化合物を $0.2\text{wt}\%$ 以下含んでもよい。

【0029】

ここでフェライト焼結体の発熱の原因となるコアロスは、小さければ小さいほど好ましいが、 DC-DC コンバータなどの用途においては、使用される環境温度において 50kHz 、 150mT で 1700kW/m^3 以下とするのが好ましい。一般に、インダクタンスの急激な劣化 (熱暴走) 防止の観点からコアロスの極小温度は使用される温度よりも高

温側に設定されるが、コアロスが極小となる温度を $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ とすることで、室温以上となる実際の電子機器の使用環境温度であっても、熱暴走を抑制することができる。

本発明に係るフェライト焼結体は、特に 100°C 近傍で高い最大磁束密度を発現するという特徴を有しているため、コアロスが極小になる温度を上記 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範囲とすることで、かかる特徴を最大限に活かしつつ実用に供することが可能となる。コアロスの極小温度は主成分組成等で制御することができ、例えば $68\text{mol}\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 72\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 12\text{mol}\%$ 、残部 MnO とすることでコアロスの極小温度を $80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることができる。

【0030】

さらに本発明にかかるフェライト焼結体の密度は $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上である。かかる範囲に限定したのは、 Fe_2O_3 含有量が $63\text{mol}\% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80\text{mol}\%$ である大幅に Fe 過剰の本発明の組成を適用しても、焼結体密度が上記を下回ると最大磁束密度が大きく低下してしまい、 100°C において 520mT 以上の高い最大磁束密度が得られなくなるからである。より好ましくは、焼結体密度を $4.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上とすることでいっそう高い最大磁束密度を得ることができる。

【0031】

また、本発明においては、焼結体中の全 Fe 量に対する Fe^{2+} の割合を以下のように規定する。すなわち、数1で決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 $R(\%)$ を $R_{\text{cal}} - 2 \leq R \leq R_{\text{cal}} + 0.3$ の範囲とする。 Fe^{2+} は、 Fe^{3+} 等主成分をなす他のイオンとは逆の正の磁気異方性を示すため、その存在はフェライト全体の磁気異方性への寄与を通じて初透磁率等の温度特性等（例えば、いわゆるセカンダリーピーク温度のシフト）に影響を与えることが知られている。また、同時に Fe^{2+} の存在は電気抵抗にも影響を与えることもよく知られている。しかし、本発明者らは、 Fe^{2+} の量がかかる初透磁率の温度特性の他、最大磁束密度にも大きな影響を与えることを見出し、本発明に至ったものである。

【0032】

一般にスピネル系フェライトは $\text{Me} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_4$ (Me : 二価の金属イオン) の組成式で表されるが、 Fe_2O_3 が $50\text{mol}\%$ を超える場合、過剰な Fe は Fe^{2+} として存在することとなる。 $\text{Mn}-\text{Zn}$ 系フェライトの Fe_2O_3 の含有量を $X(\text{mol}\%)$ とし、三価の金属イオンは全て Fe^{3+} で占めると仮定すると、計算上の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 $R_{\text{cal}}(\%)$ は数1のように表せる。

以下詳細に説明する。 Fe_2O_3 の含有量を $X(\text{mol}\%)$ とすると、 $(\text{Mn} + \text{Zn})$ の含有量 $Y(\text{mol}\%)$ は $(100 - X)$ となり、 $(\text{Mn} + \text{Zn})$ とスピネル相を形成するのに必要な Fe_2O_3 の量も $(100 - X)\text{mol}\%$ となる。よって余分な Fe_2O_3 量 $A(\text{mol}\%)$ は、

$$A = X - (100 - X) = 2 \cdot X - 100$$

となる。この余分な Fe_2O_3 は、スピネル化反応によって $(2/3) \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ になる。この FeO が Fe^{2+} であり、その量 $B(\text{mol}\%)$ は、

$$B = (2X - 100) \times 2/3 = (4X - 200)/3$$

となる。よって、全 Fe 量 $(2X)$ 中の Fe^{2+} の割合 $R_{\text{cal}}(\%)$ は、

$$R_{\text{cal}} = 100 \cdot \{(4X - 200)/3\} / 2X = 200 \cdot (X - 50) / 3X$$

となり、 $R_{\text{cal}}(\%)$ は数1のように表せることになる。

【0033】

しかし、実際のフェライト焼結体では、製造条件によって Fe^{2+} の量変動するため、 Fe^{2+} の割合は必ずしも R_{cal} の値とはならない。そこで本発明者らは、大幅に Fe 過剰な主成分組成において、最大磁束密度の向上について鋭意検討を重ねた結果、製造条件によって変動する Fe^{2+} の割合を本発明の範囲とすることで、従来に比べて極めて高い最大磁束密度が得られることを見出したものである。

焼結体中の全 Fe 量中の Fe^{2+} の割合 R を本発明の範囲に限定した理由は以下の通りである。 Fe^{2+} の割合 R が、 $R_{\text{cal}} - 2.0$ よりも小さくなると異相としてヘマタイ

ト相が残存し、最大磁束密度が低下する。一方、 Fe^{2+} の割合が $R_{\text{cal}} + 0.3$ を超えるとウスタイト相が生成しやすく、やはり最大磁束密度が低下する。ここで注目すべきは、 Fe^{2+} の割合が本発明の範囲を超えると異相が生成しやすくなるが、異相が存在しない場合であっても、 Fe^{2+} の割合が変化すると最大磁束密度が変化する点である。すなわち単純な異相の有無だけではなく、 Fe^{2+} の割合によって最大磁束密度が変化するのである。例えば、異相が存在しない場合であっても、 Fe^{2+} の割合が本発明の範囲から外れると最大磁束密度が低下する。なお、 Fe^{2+} を制御すると焼結体密度も変化するが、その影響以上に最大磁束密度が変化する。

【0034】

本発明において焼結体中の Fe^{2+} 量は、焼結体を強リン酸に溶解し、ジフェニルアミン-4-スルホン酸ナトリウムを指示薬として重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することによって決定した。また、全 Fe の量は、塩酸にて試料を分解し、過酸化水素で Fe (Fe^{2+} 、 Fe^{3+}) の内の Fe^{2+} を Fe^{3+} へ酸化させすべて Fe^{3+} とし、その後塩化第一スズで Fe^{3+} から Fe^{2+} へ還元した後、重クロム酸カリウム標準溶液で滴定することによって決定した。

【0035】

Fe^{2+} 量を制御して高い最大磁束密度を得るために、本発明では成形に供するフェライト粉末のスピネル化率 S を $10 \sim 60\%$ 、かつバインダ添加量 V (wt%) を $1.3 - 0.02 \times S \leq V \leq 2.3 - 0.02 \times S$ の範囲とし、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度を $0.1 \text{ vol}\%$ 以下とする。ここで本発明におけるスピネル化率は、粉末 X 線回折パターンにおけるスピネル相の 311 ピーク (スピネル相の最大強度を示すピーク) の強度 I_{311} とヘマタイト相の 104 ピーク (ヘマタイト相の最大強度を示すピーク) の強度 I_{104} との和 ($I_{311} + I_{104}$) に対する I_{311} の割合を用いた。また、バインダ添加量とは、フェライト粉末の重量とバインダ成分の重量の和に対するバインダ成分の重量の割合をいう。

【0036】

スピネル化率、バインダ添加量および脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度を上記範囲に限定した理由は以下の通りである。成形に供するフェライト粉末のスピネル化率が 10% 未満となると、焼結後の変形が大きくなるため寸法精度が落ちるからである。また、焼結工程を経た後でも焼結・スピネル化反応が不十分となり、異相としてヘマタイト相が残存しやすく、最大磁束密度が低下するからである。また、スピネル化率が 60% を超えると、異相であるウスタイト相が生成しやすいとともに、高い最大磁束密度を得るための最適バインダ添加量の水準が大きく低下することから、異相の抑制と成形性の維持の両立が困難になるからである。さらに、スピネル化率は、より好ましくは 10% 以上 40% 未満である。成形性・成形体強度維持の観点からはバインダ添加量を多くすることが望ましいが、バインダ添加量が多すぎると過還元になりやすい。スピネル化率を 10% 以上 40% 未満とすることで、 1.5% 以上のバインダを添加しても高い最大磁束密度を維持することが可能となる。

【0037】

一方、バインダ添加量を $1.3 - 0.02 \times S \leq V \leq 2.3 - 0.02 \times S$ の範囲としたのは、バインダ添加量がかかる範囲から外れると、 Fe^{2+} の割合が本発明の範囲を外れるなどして、高い最大磁束密度が得られないからである。成形性の観点からは、バインダ添加量は、さらに $1.0 \sim 1.8 \text{ wt}\%$ であることが好ましい。本発明においては、バインダとして有機バインダを使用するが、例えば PVA (ポリビニルアルコール) などを使用することができる。

【0038】

また、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度を $0.1 \text{ vol}\%$ 以下としたのは、かかる範囲を超えると、異相であるヘマタイト相が生成するなどして最大磁束密度、透磁率等の磁気特性が低下するからである。より好ましくは $0.01 \text{ vol}\%$ 以下である。雰囲気ガスのうち酸素以外の成分は不活性ガスを用いることができるが、量産性の観

点から窒素を使用することが望ましい。さらに酸素濃度制御を不要として工程を簡略化する観点からは、窒素中とすることが望ましい。また、 H_2 、 CO 、炭化水素等の還元性ガスを用いることによって、スピネル化反応の促進、焼結性向上を図ることもできる。ここで、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程とは、加熱によりバインダが飛散し始める温度から焼結温度保持終了までをいう。脱バインダは別途の工程とする必要はなく、室温から焼結温度まで昇温する途中においてバインダは飛散する。なお、焼結温度保持終了後の冷却は平衡酸素分圧に制御して行なうことができるが、工程を簡略する観点から窒素中で行なうことが好ましい。

【0039】

次に、本発明で規定するスピネル化率およびバインダ添加量と全 Fe^{2+} 量の割合との関係について説明する。例えば通常の粉末冶金的方法によって製造する場合、成形に供するフェライト粉末は、所定の条件で仮焼した後、粉碎したものをを用いるが、かかる仮焼工程を経た結果、数十%のスピネル化率を持つ。かかるフェライト粉末を成形後、焼結することによって最終的なフェライト焼結体を得るが、該焼結工程における脱酸素反応すなわち還元反応によって上述のスピネル化率が上昇し、焼結工程終了時にはスピネル化率は理想的には100%となる。本発明で規定する Fe^{2+} 量の割合は、この還元反応によって変化する。本発明に係るフェライト焼結体は従来の $Mn-Zn$ 系フェライトに比べて大幅に Fe 過剰であるため、かかる脱酸素反応を促進するためには焼結工程における雰囲気酸素濃度は低いことが好ましい。

また、特許文献2によれば仮焼も窒素中に行なうことが好ましい旨の記載がある他、特許文献1では仮焼後のスピネル化率は60~90%が必要であるとされる。これらは、多量の酸素を放出する必要がある Fe 過剰の組成の場合に、焼結前にフェライト粉末の反応をより進めておくという点で好ましいと考えられる。しかし、脱酸素反応は、上述の焼結工程の雰囲気酸素濃度だけではなく、造粒の際添加されるPVA（ポリビニルアルコール）などのバインダ量に大きく左右される。これは、C、Hを主構成元素とするバインダの加熱分解によって還元性ガスが発生し、これが脱酸素反応を促進するからである。脱バインダ工程を大気中に行なう場合、バインダは大気中の酸素と結合してしまうため、かかる還元性の影響は顕在化しないが、脱バインダ・焼結工程を窒素中等の低酸素雰囲気で行なう場合にはその影響が顕著となる。

通常、バインダは成形性の観点から一定量添加されるが、後述のようにより細かいフェライト粉末を使用する場合、比表面積が大きくなるため、より多くのバインダを必要とする。この場合、フェライト粉末の還元が過度に進み、最終的に得られるフェライト焼結体において Fe^{2+} 量の割合が大きくなるため、本発明の第一の発明に規定する Fe^{2+} 量の割合 R が $R_{cal}-2.0 \leq R \leq R_{cal}+0.3$ の範囲を超えてしまい、異相としてウスタイト相が確認されるなど、特性の劣化が生じる。

また、これら Fe^{2+} 量の割合、異相の発生、特性の劣化は、主成分組成や仮焼条件等によってその状況が変化し、大幅に Fe 過剰な組成のフェライト焼結体の安定製造を困難なものにしていた。これに対し、フェライト粉末のスピネル化率、バインダ添加量および脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の酸素濃度を本発明の範囲とすることで、 Fe^{2+} 量の割合 R を $R_{cal}-2.0 \leq R \leq R_{cal}+0.3$ の範囲とすることが可能であり、その結果高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体を得ることができる。

【0040】

また、本発明においては、焼結温度は、1150℃~1250℃の範囲とすることが好ましい。焼結温度が1150℃未満となると焼結体密度が低下するとともに異相であるヘマタイト相が生成しやすくなり、最大磁束密度が低下する。また、1250℃を超えると焼結体中に異常粒成長した粗大粒が生成するため最大磁束密度等の磁気特性が低下する。

【0041】

上述のフェライト粉末のスピネル化率は、選択する組成、仮焼雰囲気、仮焼温度等によって制御することができる。仮焼の条件が同じであれば、使用する組成が Fe 過剰になればなるほど、スピネル化率は低下する。また、仮焼雰囲気中の酸素量が少ないほどスピネル

化率が上昇する。仮焼雰囲気酸素濃度は組成、バインダ量とのバランスで決定されるが、窒素中から大気中の酸素濃度範囲で本発明において規定するスピネル化率を得ることが可能である。量産性・コストの観点からは、大気中で仮焼することが好ましい。また、仮焼温度は、これが高すぎると仮焼後のフェライト粉末が粗大化し、その後の粉碎を困難なものとするため、 $800^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ とするのが好ましい。

【0042】

なお、成形に供するフェライト粉末は、本発明に規定するスピネル化率のものであればよく、仮焼、すなわち混合した素原料粉の固相反応によって得られたものに限らず、例えば水熱合成等によって得られたものも使用することができる。

【0043】

上述のように、フェライト焼結体の最大磁束密度は Fe^{2+} の量に左右されるが、焼結体密度にも依存する。本発明に係る非常に Fe 過剰の組成では、高い最大磁束密度が期待されるものの、焼結体密度が上がりにくく、この点がかかる組成における最大磁束密度向上の妨げとなっていた。一般的には、粉末冶金的方法により焼結体を作製する場合、焼結温度を高くすることによって高密度化を図ることが可能である。しかし、本発明者らは、本発明の組成を有するフェライトを後述する $0.1 \text{ vol} \%$ 以下の酸素濃度の雰囲気中で焼結する場合においては、焼結温度を高くすることは焼結体密度の向上に対して有効に寄与しないことを知見した。

そこで本発明者らは高密度化の方法について鋭意検討した結果、成形に供するフェライト粉末の比表面積を $3000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ の範囲とすることで、 Fe_2O_3 含有量が $63 \text{ mol} \% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 85 \text{ mol} \%$ である非常に Fe 過剰の組成であっても、組織が均一で、かつ $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上の高い密度を有する焼結体が見出されたものである。

フェライト粉末の比表面積を $3000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ に限定したのは、 $3000 \text{ m}^2/\text{kg}$ 未満であると焼結体密度が十分に上がらず、 $7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ を超えると粉末の取り扱いが困難になるとともに、比表面積を粉碎時間で制御する場合に粉碎工程に多大な時間を要するため生産性に劣るからである。また、 $7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ を超える非常に細かいフェライト粉末を用いると、焼結体に異常粒成長した粗大粒が発生し、焼結体の強度が低下するほか磁気特性が劣化する。フェライト粉末の比表面積は、より好ましくは $4000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ であり、かかる範囲とすることで、より高い焼結体密度および最大磁束密度を得ることができる。フェライト粉末の比表面積は、粉碎時間等の粉碎条件によって制御することができる。なお、比表面積はBET法により測定した。

【0044】

以下、本発明について実施例を用いて具体的に説明する。

【実施例1】

【0045】

Fe_2O_3 、 MnO (Mn_3O_4 を使用) および ZnO を表1に示す組成になるよう秤量し、湿式ボールミルにて4時間混合した後乾燥し、これを窒素中 900°C で1.5時間仮焼した。また、一部の組成に対しては、別途大気中 850°C にて1.5時間仮焼したものも作製した。これらに添加物として Ca を CaCO_3 換算で $0.08 \text{ wt} \%$ 、 Si を SiO_2 換算で $0.006 \text{ wt} \%$ 、 Ta を Ta_2O_5 換算で $0.03 \text{ wt} \%$ 添加し、粉碎粉の比表面積が $4000 \sim 7000 \text{ m}^2/\text{kg}$ になるように粉碎時間を調整して湿式ボールミルにて粉碎し、更にバインダとして表1に示す量のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒後リング状に圧縮成形し、その後 $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で昇温し、 1175°C にて8時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程およびその後の冷却工程とも窒素中にて行なった。ここで前記窒素とは純度が窒素濃度 $99.99\% \sim 99.9999\%$ 程度に調整された高純度窒素ガスである。

得られた外径 25 mm 、内径 15 mm 、高さ 5 mm のリング状焼結体について、 10 kHz での初透磁率 μ_i 、測定磁界 1000 A/m における 20°C 、 100°C および 150°C における最大磁束密度(それぞれ $B_{m20^{\circ}\text{C}}$ 、 $B_{m100^{\circ}\text{C}}$ 、 $B_{m150^{\circ}\text{C}}$ とする)を測定

するとともに、20℃と100℃での最大磁束密度の変化率も併せて算出した。最大磁束密度 B_m の変化率は、 $100 \times (B_{m20^\circ\text{C}} - B_{m100^\circ\text{C}}) / B_{m20^\circ\text{C}}$ より算出した。また、フェライト粉末のスピンル化率、焼結体の密度 d_s 、体積抵抗率 ρ 、キュリー温度 T_c 、極小温度でのコアロスおよび全 Fe 量中の Fe^{2+} 量の割合 R も併せて測定した。焼結体密度は水中置換法により測定し、体積抵抗率は切断したリング試料の切断面に導電性ペーストを塗布後二端子法にて測定した。焼結体の結晶粒径は、鏡面研磨後、塩酸エッチングした試料の1000倍の光学顕微鏡写真上に、10cmの線（100 μm に相当）を引き、かかる線上に存在する粒子数で100 μm を除した値を使用した。また、異相の有無はSEMおよび光学顕微鏡による1000倍での観察ならびにX線回折にて確認した。なお、コアロスは50 kHz、150 mTの条件で測定した。結果を表1～表2に示す。

【0046】

【表1】

試料 No	仮焼 雰囲気	組成[mol%]			スピンル化率 (%)	バインダ量 (wt%)	d_s $\times 10^3$ (kg/m^3)	備考
		Fe_2O_3	MnO	ZnO				
1	窒素中	85	5	10	23.8	1.5	5.10	比較例
2	窒素中	80	10	10	31.8	1.5	5.05	実施例
3	窒素中	75	20	5	29.8	1.5	4.97	実施例
4	窒素中	75	15	10	35.8	1.5	5.02	実施例
5	窒素中	75	10	15	39.8	1.5	5.00	実施例
6	窒素中	75	5	20	47.8	1.0	4.98	比較例
7	窒素中	70	27.5	2.5	26.7	1.0	4.95	比較例
8	窒素中	70	25	5	30.8	1.0	5.00	実施例
9	窒素中	70	20	10	43.0	1.0	4.99	実施例
10	窒素中	70	15	15	42.9	1.0	4.96	実施例
11	窒素中	70	10	20	52.1	1.0	4.96	比較例
12	窒素中	65	30	5	37.3	1.0	4.99	実施例
13	窒素中	65	25	10	46.9	1.0	4.99	実施例
14	窒素中	65	22.5	12.5	50.1	1.0	4.95	実施例
15	窒素中	60	30	10	53.8	1.0	4.97	比較例
16	窒素中	60	20	20	72.4	1.0	5.11	比較例
17	大気中	70	20	10	10.5	1.7	4.97	実施例

【0047】

【表 2】

No	μ_i	Bm(mT)			Bm 変化率 (%)	ρ ($\Omega \cdot m$)	Tc ($^{\circ}C$)	Rcal (%)	R (%)	備考
		20 $^{\circ}C$	100 $^{\circ}C$	150 $^{\circ}C$						
1	126	534	514	501	3.7	0.59	508	27.5	26.5	比較例
2	173	558	535	515	4.1	0.67	485	25.0	24.3	実施例
3	218	553	544	527	1.6	0.73	470	22.2	21.9	実施例
4	229	571	548	526	4.0	0.71	456	22.2	21.7	実施例
5	226	570	535	506	6.1	0.68	448	22.2	22.1	実施例
6	212	515	471	435	8.5	0.67	445	22.2	21.9	比較例
7	219	476	476	405	0	0.63	457	19.0	18.7	比較例
8	289	563	560	490	0.5	0.63	442	19.0	18.9	実施例
9	363	575	552	500	4.0	0.75	428	19.0	19.0	実施例
10	428	576	535	483	7.1	0.62	415	19.0	18.9	実施例
11	352	540	499	445	7.6	0.44	403	19.0	19.0	比較例
12	311	615	520	456	15.4	0.77	406	15.4	15.4	実施例
13	967	634	531	465	16.2	0.75	391	15.4	15.7	実施例
14	1134	620	533	467	14.0	0.73	379	15.4	15.3	実施例
15	675	562	476	398	15.3	0.65	346	11.1	11.2	比較例
16	765	520	445	388	14.4	0.01	306	11.1	12.0	比較例
17	327	580	560	505	3.4	0.55	428	19.0	18.3	実施例

【0048】

表1および2に示すように、 Fe_2O_3 、 MnO 、 ZnO の主成分組成、さらには全Fe量($Fe^{2+} + Fe^{3+}$)中の Fe^{2+} の割合および焼結体密度を本発明の範囲内とすることで、特に100 $^{\circ}C$ での最大磁束密度Bmが520mT以上となり、従来に比べて非常に高い最大磁束密度が得られることがわかる。また、体積抵抗率も0.1 $\Omega \cdot m$ 以上であり、従来のMn-Zn系フェライトと同等の水準を得た。逆に、主成分組成が本発明の範囲を外れると100 $^{\circ}C$ で高い最大磁束密度が得られなくなり、520mTに満たないものとなる。また、68mol% $< Fe_2O_3 \leq 80mol\%$ 、3mol% $\leq ZnO \leq 15mol\%$ 、残部酸化マンガンとすることで、キュリー温度が410 $^{\circ}C$ 以上となり、100 $^{\circ}C$ で520mT以上の高い最大磁束密度を有するとともに、20 $^{\circ}C$ での最大磁束密度に対する100 $^{\circ}C$ での最大磁束密度の変化率が10%以下である温度変化の小さいMn-Znフェライト焼結体 that 得られることがわかる。さらに、68mol% $< Fe_2O_3 \leq 75mol\%$ 、3mol% $\leq ZnO \leq 12mol\%$ 、残部酸化マンガンとすることにより、100 $^{\circ}C$ において540mT以上の極めて高い最大磁束密度が得られることがわかる。なお、粉末X線回折による解析をした他、焼結体の組織をSEM及び光学顕微鏡で観察した結果、No16の試料には、異相としてウスタイト相が確認されたが、それ以外の試料については異相は確認されなかった。なお、焼結体の結晶粒径は、全試料とも4~6 μm であった。

【0049】

次に、表1に示した組成の一部についてフェライト焼結体のコアロスを測定した結果を表3に示す。表3の結果からわかるように、本発明で規定する主成分組成のフェライト焼結体は、表2に示す高い最大磁束密度を有すると同時に、50kHz、150mTでのコアロスも1700kW/m³以下と小さい値であることがわかる。また、フェライト焼結体の主成分組成を68mol% $< Fe_2O_3 \leq 72mol\%$ 、3mol% $\leq ZnO \leq 12mol\%$ 、残部酸化マンガンの範囲とすることにより、コアロスの極小温度が80~120 $^{\circ}C$ の範囲となり、かかる温度域での使用に適したフェライト焼結体を提供できることがわ

かる。

【0050】

【表3】

No	コアロス(kW/m ³)							コアロス極小温度 (℃)
	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃	120℃	140℃	
8	1582	1265	947	620	1089	1397	1530	80℃
9	1650	1392	1128	883	606	459	505	120℃
10	1429	1243	1065	868	671	493	372	140℃以上
11	1496	1301	1106	928	772	656	559	140℃以上
14	520	351	223	326	457	583	710	60℃
17	1344	1071	872	696	481	664	683	100℃

【実施例2】

【0051】

Fe₂O₃が70mol%、ZnOが10mol%、残部がMnO(Mn₃O₄を使用)となるよう秤量し、湿式ボールミルにて4時間混合した後乾燥し、これを窒素中900℃で1.5時間仮焼した。これらにCaおよびSiをそれぞれCaCO₃、SiO₂換算で表4に示す量になるように添加し、湿式ボールミルにて20時間粉碎し、更にバインダとして1.0%のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒後リング状に圧縮成形し、その後150℃/hの昇温速度で昇温し、1175℃にて8時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程およびその後の冷却工程とも実施例1と同様に窒素中にて行なった。また、成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は42%であった。得られた外径25mm、内径15mm、高さ5mmのリング状焼結体について、10kHzでの初透磁率μ_i、測定磁界1000A/mにおける20℃および100℃における最大磁束密度を測定した。また、フェライト粉末のスピネル化率、焼結体の密度d_s、体積抵抗率ρおよび極小温度でのコアロスも併せて測定した。なお、これらの測定は、実施例1に示したもの同条件にて行った。結果を表4に示す。

【0052】

【表4】

No	CaCO ₃ (wt%)	SiO ₂ (wt%)	d _s ×10 ³ (kg/m ³)	μ _i	B _m (mT)		ρ (Ω・m)	コアロス (kW/m ³)	備考
					20℃	100℃			
18	0.01	0.006	5.03	314	588	565	0.06	737	比較例
19	0.08	0	5.01	327	532	525	<0.01	1044	比較例
20	0.08	0.003	4.99	315	557	541	0.23	823	実施例
21	0.08	0.006	4.98	391	584	559	0.41	459	実施例
22	0.08	0.02	4.99	272	553	543	0.05	749	比較例
23	0.15	0.006	4.95	440	584	554	0.83	349	実施例
24	0.30	0.006	4.92	332	564	527	0.43	776	実施例
25	0.40	0.006	4.89	315	547	513	0.40	812	比較例

【0053】

表4に示すように、CaをCaCO₃換算で0.02wt%≤CaCO₃≤0.3wt%、SiをSiO₂換算で0.003wt%≤SiO₂≤0.015wt%の範囲とする

ことで、体積抵抗率が0.1Ω・m以上となり、最大磁束密度が高く、かつ体積抵抗率も高いフェライト焼結体を得られることがわかる。逆にCaCO₃とSiO₂の量が上記範囲から外れると、体積抵抗率の低下、或いは焼結体密度の低下に伴う最大磁束密度の低下を招く。

【実施例 3】

【0054】

Fe₂O₃、MnO (Mn₃O₄ を使用) およびZnOを表5に示す組成になるよう秤量し、湿式ボールミルにて4時間混合した後乾燥し、これを窒素中900℃で1.5時間仮焼した。また、一部の組成に対しては、別途大気中850℃にて1.5時間仮焼したものも作製した。これらに添加物としてCaをCaCO₃で0.08wt%、SiをSiO₂換算で0.006wt%、TaをTa₂O₅換算で0.03wt%添加し、粉碎粉の比表面積が4000~7000m²/kgになるように粉碎時間を調整して湿式ボールミルにて粉碎し、更にバインダとして表5に示す量のPVAを添加後乾燥、造粒した。造粒後リング状に圧縮成形し、その後150℃/hの昇温速度で昇温し、1175℃にて8時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程およびその後の冷却工程とも実施例1と同様に窒素中にて行なった。得られた外径25mm、内径15mm、高さ5mmのリング状焼結体について、10kHzでの初透磁率μ_i、測定磁界1000A/mにおける20℃および100℃における最大磁束密度を測定した。また、フェライト粉末のスピンル化率、焼結体の密度d_s、体積抵抗率ρ、および全Fe量中のFe²⁺量の割合Rも併せて測定した。結果を表6に示す。また、スピンル化率とバインダ添加量の関係を図1に、Feの含有量およびFe²⁺量の割合Rと100℃での最大磁束密度との関係を図2に示す。

【0055】

【表 5】

No	組成(mol%)			スピンル化率(%)	バインダ量(wt%)	備考
	Fe ₂ O ₃	MnO	ZnO			
26	75	15	10	35.8	0.5	比較例
27					1.0	実施例
28					1.5	実施例
29					2.0	比較例
30	70	20	10	43.0	0.5	実施例
31					1.0	実施例
32					1.5	比較例
33					2.0	比較例
34	65	25	10	46.9	0.5	実施例
35					1.0	実施例
36					1.5	比較例
37	70	15	15	42.9	0.5	実施例
38					1.0	実施例
39					1.5	比較例
40					2.0	比較例
41	70	20	10	10.5	1.5	実施例
42					2.0	実施例

【0056】

【表 6】

No	ds × 1 0 ³ (kg/m ³)	μi	Bm(mT) 20℃100℃	ρ (Ω・m)	Rcal (%)	R (%)	結晶 粒径 (μm)	異相	備考
26	4.94	127	513 493	0.88	22.2	20.1	5.4	ヘマタイト相	比較例
27	4.97	240	536 520	0.86		21.1	6.8	確認できず	実施例
28	5.02	229	571 548	0.71		21.7	4.9	確認できず	実施例
29	5.07	188	474 476	<0.01		22.6	21.7	ウスタイト相	比較例
30	4.91	366	553 524	1.02	19.0	17.9	4.8	確認できず	実施例
31	4.99	373	585 559	0.59		18.6	5.2	確認できず	実施例
32	5.07	318	508 515	<0.01		19.6	17.9	ウスタイト相	比較例
33	5.06	233	369 373	<0.01		23.4	19.2	ウスタイト相	比較例
34	4.94	892	611 521	1.18	15.4	15.3	4.9	確認できず	実施例
35	4.99	967	634 531	0.75		15.7	5.7	確認できず	実施例
36	5.01	625	529 478	<0.01		16.3	17.9	ウスタイト相	比較例
37	4.91	357	558 520	1.03	19.0	18.9	4.4	確認できず	実施例
38	4.96	428	576 535	0.62		18.9	5.4	確認できず	実施例
39	5.12	297	512 505	0.06		19.5	17.9	確認できず	比較例
40	5.09	179	311 339	<0.01		23.0	16.1	ウスタイト相	比較例
41	4.97	341	574 553	0.58	19.0	18.3	5.1	確認できず	実施例
42	4.99	355	551 521	0.50		18.6	5.9	確認できず	実施例

【 0 0 5 7 】

表 5 および表 6 ならびに図 1 および図 2 に示すように、バインダ添加量によって全 F e 量中の F e²⁺ の割合 R が変化するとともに、最大磁束密度も変化することがわかる。さらにフェライト粉末のスピネル化率およびバインダ量を本発明において規定する範囲とすることで、全 F e 量中の F e²⁺ の割合 R を $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ とすることができ、その結果高い最大磁束密度が得られることが確認できる。逆にバインダ量 V が本発明の範囲である $1.3 - 0.02 \times S \leq V \leq 2.3 - 0.02 \times S$ から外れると全 F e 量中の F e²⁺ の割合 R が $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ の範囲から外れるようになり、520 mT を超える高い最大磁束密度が得られない。さらに、全 F e 量中の F e²⁺ の割合 R が上記範囲から外れるとヘマタイト相やウスタイト相といった異相も生成しやすくなる。また、特に全 F e 量中の F e²⁺ の割合 R が $R_{cal} + 0.3$ を超えると、結晶粒径が 10 μm 以上に粗大化するとともに、体積抵抗率が 0.1 Ω・m 未満に大きく低下することがわかる。

【実施例 4】

【 0 0 5 8 】

F e₂ O₃ が 70 mol %、Z n O が 10 mol %、残部が M n O (M n₃ O₄ を使用) となるよう秤量し、湿式ボールミルにて 4 時間混合した後乾燥し、これを窒素中 900℃ で 1.5 時間仮焼した。これに C a を C a C O₃ 換算で 0.08 wt %、S i を S i O₂ 換算で 0.006 wt %、T a を T a₂ O₅ 換算で 0.03 wt % 添加し、湿式ボールミルにて 20 時間粉碎し、更にバインダとして 1.0 wt % の P V A を添加後乾燥、造粒した。造粒後リング状に圧縮成形し、その後 150℃/h の昇温速度で昇温し、1175℃にて 8 時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程は表 7 に示す酸素濃度雰囲気で行ない、その後の冷却工程は窒素中で行なった。また、成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は 42 % であった。得られた外径 25 mm、内径 15 mm、高さ 5 mm のリング状焼結体について、焼結体の密度 d s、10 kHz での初透磁率 μ i、測

定磁界 1 0 0 0 A / m における 2 0 ℃ および 1 0 0 ℃ における最大磁束密度を測定した。結果を表 7 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 7】

No	雰囲気酸素濃度 (vol%)	ds × 1 0 ³ (kg/m ³)	μi	Bm(mT)		異相	備考
				20℃	100℃		
43	5	5.00	49	95	79	ヘマタイト相	比較例
44	0.5	5.01	172	526	491	ヘマタイト相	比較例
45	0.05	5.02	262	571	550	確認できず	実施例
46	0.005	4.99	373	585	559	確認できず	実施例

【 0 0 6 0 】

表 7 に示すように、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程の雰囲気酸素濃度を 0 . 1 v o l % 以下とすることで、異相の生成を抑制し、高い最大磁束密度が得られることがわかる。一方、雰囲気酸素濃度が 0 . 1 v o l % を超えると異相としてヘマタイト相が生成し、初透磁率、最大磁束密度とも低下することがわかる。これは、フェライト粉末のスピネル化率およびバインダ量を適正化しても、雰囲気酸素濃度が高いと還元性雰囲気が維持できないとともに、バインダの還元作用も減殺されるためと考えられる。

【実施例 5】

【 0 0 6 1 】

F e ₂ O ₃ が 7 0 m o l %、Z n O が 1 0 m o l %、残部が M n O (M n ₃ O ₄ を使用) となるよう秤量し、湿式ボールミルにて 4 時間混合した後乾燥し、これを大気中 8 5 0 ℃ で 1 . 5 時間仮焼した。これに C a を C a C O ₃ 換算で 0 . 0 8 w t %、S i を S i O ₂ 換算で 0 . 0 0 6 w t %、T a を T a ₂ O ₅ 換算で 0 . 0 3 w t % 添加し、表 8 に示す粉碎時間で湿式ボールミルにて粉碎し、更にバインダとして 1 . 5 w t % の P V A を添加後乾燥、造粒した。造粒後リング状に圧縮成形し、その後 1 5 0 ℃ / h の昇温速度で昇温し、1 1 7 5 ℃ にて 8 時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程およびその後の冷却工程は実施例 1 と同様に窒素中で行なった。また、成形に供するフェライト粉末のスピネル化率は 1 1 % であった。得られた外径 2 5 m m、内径 1 5 m m、高さ 5 m m のリング状焼結体について、焼結体の密度 d s、1 0 k H z での初透磁率 μ i、測定磁界 1 0 0 0 A / m における 2 0 ℃ および 1 0 0 ℃ における最大磁束密度を測定した。これらの測定結果を、フェライト粉末の B E T 法による比表面積 S の測定結果および粒径分布測定(堀場製作所製レーザー回折型粒径分布測定器を使用)における平均粒径 d 5 0 の測定結果と併せて表 8 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 8】

No	粉碎時間(h)	S(m ² /kg)	d50(μ m)	ds × 1 0 ³ (kg/m ³)	μi	Bm(mT)		備考
						20℃	100℃	
47	5	2210	1.83	4.77	507	546	513	比較例
48	10	3570	1.42	4.91	423	556	526	実施例
49	15	4850	1.25	4.98	371	581	554	実施例
50	20	6340	1.10	5.05	267	580	555	実施例

【 0 0 6 3 】

表 8 に示すように、フェライト粉末の比表面積を本発明の 3 0 0 0 ~ 7 0 0 0 m ² / k g

の範囲とすることで、高密度化を図ることが可能となり、その結果高い最大磁束密度が得られることがわかる。特に、比表面積を $4000 \sim 7000 \text{ m}^2 / \text{kg}$ とすることで、いっそうの高密度化、高最大磁束密度化が可能となることがわかる。

【実施例 6】

【0064】

Fe_2O_3 が 70 mol %、 ZnO が 10 mol %、残部が MnO (Mn_3O_4 を使用) となるよう秤量し、湿式ボールミルにて 4 時間混合した後乾燥し、これを窒素中 950°C で 1.5 時間仮焼した。これに Ca を CaCO_3 換算で 0.08 wt %、 Si を SiO_2 換算で 0.006 wt %、 Ta を Ta_2O_5 換算で 0.03 wt % 添加し、湿式ボールミルにて 10 時間粉碎し、更にバインダとして 1.0 wt % の PVA を添加後乾燥、造粒した。造粒後円筒状に圧縮成形し、その後 $150^\circ\text{C}/\text{h}$ の昇温速度で昇温し、 1175°C にて 8 時間焼結した。なお、脱バインダから焼結温度保持にいたる工程およびその後の冷却工程は実施例 1 と同様に窒素中で行なった。また、成形に供するフェライト粉末のスピンネル化率は 46 % であった。得られた外径 8.5 mm、高さ 4 mm の円筒状焼結体について、加工により鼓型コアを得た。この鼓型コアに巻線を施し、直流重畳特性を測定した。測定条件は測定周波数 100 kHz、測定電流 1 mA とした。また比較例として、 Fe_2O_3 53 mol %、 ZnO 7 mol % および MnO (Mn_3O_4 を使用) 40 mol % の組成を持つ同形状のフェライト焼結体を作製し、直流重畳特性を測定した。結果を図 3 に示す。図 3 は 20°C 及び 100°C における直流重畳特性を示したものである。表 9 にこれらの焼結体の組成及び最大磁束密度を示す。また図 4 に直流重畳特性を測定したコア形状及びコイル仕様を示す。

図 3 からわかるように、本発明の実施例は従来材である比較例に比べて、直流重畳特性が良好であることがわかる。

【0065】

【表 9】

No	組成(mol%)			Bm(mT)		備考
	Fe_2O_3	MnO	ZnO	20°C	100°C	
51	53	40	7	532	439	比較例
52	70	20	10	589	550	実施例

【産業上の利用可能性】

【0066】

本発明のフェライト焼結体は、高い最大磁束密度を有することをその特徴とすることから、DC-DC コンバータ用途を始めとしたコイル部品に使用することができる。特に従来の Mn-Zn 系フェライトに比べて 100°C の高温における最大磁束密度が極めて高いという特徴を有するため、使用環境温度が高い電子機器用のコイル部品に好適に使用することができる。また、かかるフェライト焼結体は、本発明のフェライト焼結体の製造方法により製造することができ、上記電子機器用コイル部品として提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】本発明に係る実施例と比較例のスピンネル化率とバインダ添加量の関係を示す図である。

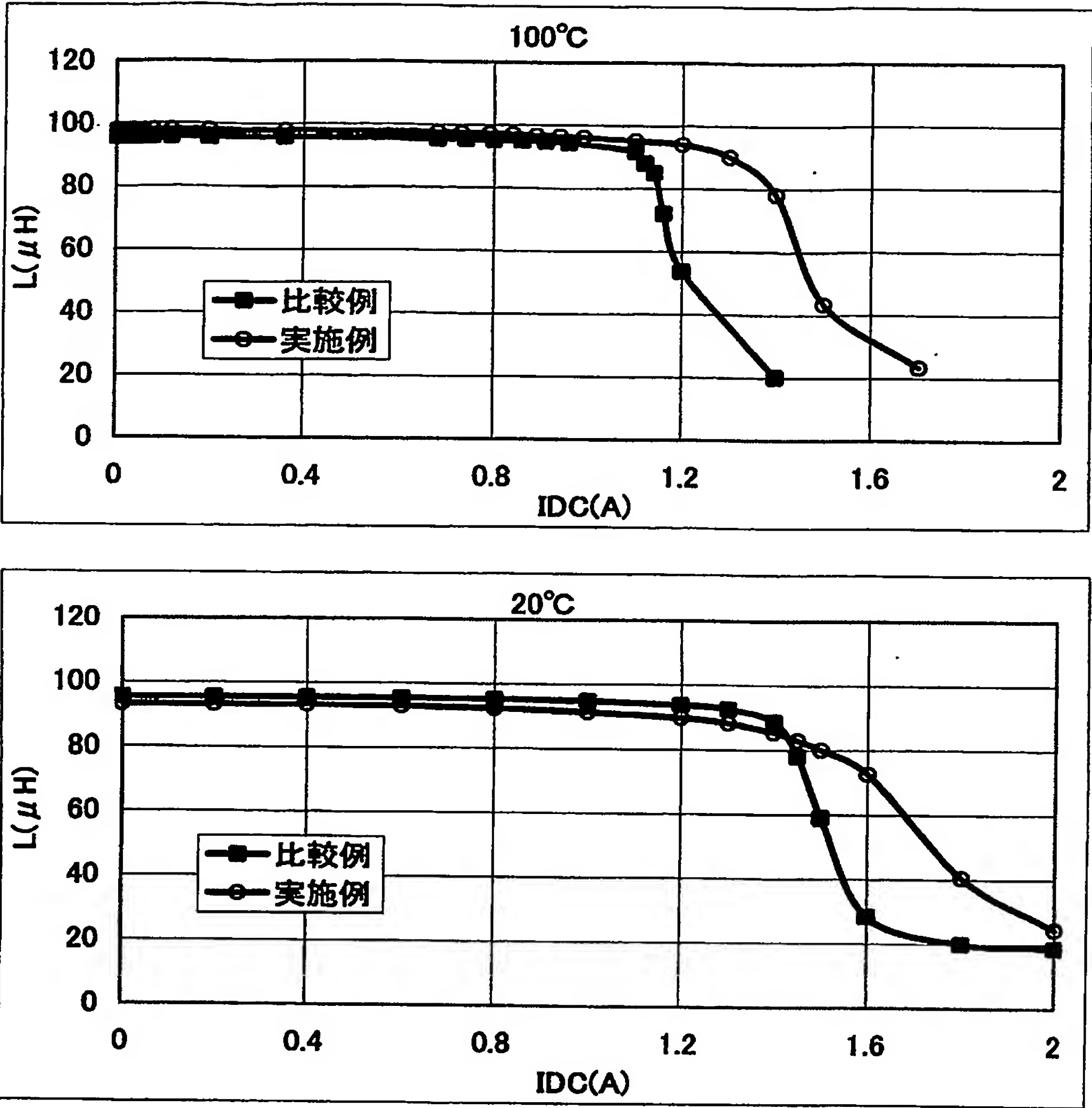
【図 2】本発明に係る実施例と比較例の Fe の含有量および Fe^{2+} 量の割合 R と 100°C での最大磁束密度との関係を示す図である。

【図 3】本発明に係る実施例と比較例の直流重畳特性を示す図である。

【図 4】本発明に係る実施例において直流重畳特性を測定したコア形状及びコイル仕

様を示す図である。

【図 3】



【図 4】

コア形状	コイル仕様	
	線種	2-UEW
	線径	0.25Φ
	巻数	
	比較例	47Ts
	実施例	50Ts

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来のMn-Zn系フェライト焼結体に比べて最大磁束密度を大幅に改善し、特に100℃の高温において高い最大磁束密度を有するフェライト焼結体およびこれを用いた電子部品を提供する。

【解決手段】 主組成が $63\text{mol}\% \leq \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 80\text{mol}\%$ 、 $3\text{mol}\% \leq \text{ZnO} \leq 15\text{mol}\%$ 、残部酸化マンガンからなり、 Fe_2O_3 の含有量X (mol%) から、 $R_{cal} = 200 \times (X - 50) / (3 \times X)$ で決まる R_{cal} に対して、焼結体中の全Fe量中の Fe^{2+} の割合R (%) が $R_{cal} - 2.0 \leq R \leq R_{cal} + 0.3$ であるとともに、焼結体密度が $4.9 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以上とする。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 2 7 8 7 2
受付番号	5 0 3 0 2 1 2 2 9 7 4
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >
【提出日】 平成15年12月24日

特願 2 0 0 3 - 4 2 7 8 7 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 0 8 3]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号

氏 名

日立金属株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019420

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-427872
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 March 2005 (10.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse